



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Patentschrift  
①0 DE 31 45 812 C 2

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B01D 15/08**  
C 07 C 29/76  
C 07 C 31/08  
C 12 F 3/06

②1 Aktenzeichen: P 31 45 812.2-41  
②2 Anmeldetag: 19. 11. 81  
④3 Offenlegungstag: 7. 10. 82  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 1. 92

DE 31 45 812 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
23.03.81 US 246534

⑦3 Patentinhaber:  
HRI, Inc., Lawrenceville, N.J., US

⑦4 Vertreter:  
Liebau, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8900 Augsburg

⑦2 Erfinder:  
Chao, James C., 10994 West Nyack, N.Y., US; Jenö,  
Cheng-Yih, 08540 Princeton, N.J., US

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-PS 7 12 249  
DE-OS 16 68 122  
US-PS 24 74 170

⑤4 Verfahren zur Abtrennung einer organischen Flüssigkeit von einer wässrigen Lösung

DE 31 45 812 C 2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Verfahren mit wirksamer Energieausnutzung bei der Abtrennung von Alkoholen, z. B. Ethanol, aus wäßrigen Lösungen sind in den letzten Jahren gesucht worden. Das Ziel ist, die Ethanolfermentation zu einer wirtschaftlichen und attraktiven Quelle für flüssige Treibstoffe zum machen. Die übliche Abtrennung durch Destillation erfordert bei Ethanol/Wasser-Lösungen eine erhebliche Energie, die bei Verbrennungsenergie von 28 bis 35% des Ethanols äquivalent ist (338 000 kJ/l). Dieser unerwünscht hohe Energieaufwand ist zurückzuführen auf die mehrfachen Wechsel zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, die einer fraktionierten Destillation eigen sind und die energieintensive Betriebsweisen sind. Im Gegensatz dazu verlaufen Adsorptionsverfahren zur Flüssigkeit/Dampf-Trennung gewöhnlich exotherm und erfordern keine Energiezufuhr; nur die Desorption oder das Freigeben des adsorbierten Materials erfordert etwas Energie oder Wärmezufuhr. Basierend auf diesem Konzept wurde ein mehrstufiges Adsorptionsverfahren zur Ethanol/Wasser-Abtrennung entworfen und entwickelt, das einen niederen Energieverbrauch und geringe Investitionskosten hat und somit zur wirtschaftlichen Herstellung von Ethanol und anderen Alkoholen vorteilhaft ist.

Es ist allgemein bekannt, daß Alkoholdämpfe durch Leiten desselben über Adsorbentien, die Wasser selektiv adsorbieren, getrocknet werden können. Obwohl das Trocknen von Alkoholen und verschiedenen Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Molekularsieben bekannt ist, sind derartige Verfahren nicht attraktiv zur Entfernung von größeren Teilen von Wasser aus Lösungen, um auf diese Weise entwässerte Produkte herzustellen. Somit ist nach einem energiewirksamen Adsorptionsverfahren zur Entfernung größerer Mengen von Wasser aus organischen flüssigen Lösungen verursacht worden, und ein solches Verfahren wäre sehr erwünscht und wirtschaftlich vorteilhaft.

Die DE-PS 7 12 249 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Alkohol aus alkoholhaltigen wäßrigen Getränken, bei dem das alkoholhaltige wäßrige Getränk über mit Kieselgel gefüllte Türme geleitet wird. Dies erfolgt in Anwesenheit eines Gases, das gegenüber Alkohol eine größere Adsorptionsfähigkeit besitzt als gegenüber Wasser. Die Kondensation und Rückgewinnung des von dem Kieselgel adsorbierten konzentrierten Alkohol-Gas-Wasser-Gemisches erfolgt durch Vakuum und/oder Wärme.

Die US-PS 24 74 170 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Butylalkohol und Aceton aus einer diese Verbindungen enthaltenden Flüssigkeit. Das Verfahren nutzt die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Butylalkohol und Aceton auf Aktivkohle aus, wobei die Desorption dieser Verbindungen von der Aktivkohle durch Erhitzen erfolgt.

Die DE-OS 16 68 122 offenbart ein Verfahren zum Trocknen von Wasser enthaltenden organischen Flüssigkeiten, bei dem die wasserhaltige organische Flüssigkeit durch ein Trocknungsbett von teilweise entwässerten kristallinen Aluminiumsilikateilchen mit einer bestimmten Teilchengröße geleitet und die von Wasser befreite Flüssigkeit aus dem Trocknungsbett abgezogen wird.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, die vorstehend geschilderten Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, mit dem die Abtrennung einer organischen Flüssigkeit aus einer wäßrigen Lösung insbesondere kostengünstig und energiesparend möglich ist.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein mehrstufiges Adsorptionsverfahren zur Abtrennung organischer Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohole, von wäßrigen Lösungen solcher Flüssigkeiten zur Herstellung einer entwässerten organischen Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches als Produkt. Das Verfahren verwendet ein Adsorbensmaterial in jeder Adsorptionsstufe, das so ausgewählt ist, daß wirksame Adsorptionscharakteristiken für die kleinere oder in geringerer Menge anwesende Komponente in dem Beschickungsstrom zu dieser Stufe vorgesehen sind. Die organische Flüssigkeit ist die kleinere Komponente der Beschickungsstromlösung, die gewöhnlich etwa 5 bis 30 Gew.-% organisches Material enthält. Sie hat einen niedrigeren Siedepunkt und ist somit flüchtiger als Wasser, und der organische Dampf wird durch nachfolgendes Erhitzen und Desorption vorzugsweise entfernt und konzentriert in dem ausströmenden Dampf. Die Erfindung sieht somit ein energiegünstiges Verfahren vor zur Entwässerung von organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Alkoholen und leichten Kohlenwasserstoffen, auf weniger als etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise auf weniger als 2 Gew.-% Wasser, das darin verbleibt.

In der ersten Adsorptionsstufe wird der Beschickungsstrom, wie z. B. eine Alkohol/Wasser-Lösung, durch ein Bett von Adsorbensmaterial geleitet, das eine bevorzugte molekulare Anziehungscharakteristik für die kleinere organische Komponente hat. Das Adsorbens, wie z. B. Aktivkohle, adsorbiert vorzugsweise die organische kleinere Komponente, wie z. B. Ethanol, aus einer flüssigen Lösung, wie z. B. gefiltertes fermentiertes Bier mit einem Ethanolgehalt von zwischen etwa 5 bis 20 Gew.-%. Das Kohlenstoffadsorbens, das sich im Gleichgewicht mit der Ethanol/Wasser-Lösung befindet, wird graduell im wesentlichen gesättigt werden mit etwa 50 bis 60 Gew.-% Ethanol (kohlenstofffreie Basis). Die verbleibende Wasserkomponente, die nicht adsorbiert ist, passiert weiter durch das Adsorbensbett und kann rezykliert werden zu dem Beschickungsstrom, um die Verluste an organischem Flüssigkeitsprodukt zu minimieren.

Nachdem das Adsorbens mit der kleineren Komponente, z. B. mit der organischen Flüssigkeit oder dem flüssigen Gemisch, im wesentlichen gesättigt worden ist, wird die Adsorptionsstufe beendet, und der Beschickungsstrom wird auf eine wechselseitige Adsorptionseinheit umgeschaltet. Die Desorption des gesättigten Adsorbens wird dann durch Erhitzen desselben auf eine Desorptionstemperatur in einem Bereich von 50 bis 100°C durchgeführt. Ein Dampfstrom wird ausgetrieben, der den flüchtigeren organischen Dampf enthält, wie z. B. 70 bis 80% Ethanol, in Gleichgewicht mit dem verbleibenden oder kleineren Teil, der Wasser ist. Obwohl für die Adsorption der ersten Stufe vorzugsweise Doppeladsorbereinheiten vorgesehen sind, um die Adsorptions-

und Desorptionszyklen zur anfänglichen Abtrennung von Ethanol aus dem Ethanol/Wasser-Gemisch auf einer kontinuierlichen Basis zu vervollständigen, können gegebenenfalls auch drei oder mehr Adsorptionsgefäße vorgesehen und in zeitlichen Abständen betrieben werden, in Abhängigkeit von dem relativen Zeiterfordernis für die Adsorptions- und Desorptionsstufen bei jedem Adsorbensbett oder -behälter.

Der ethanolreiche Dampf, der vom Adsorber der ersten Stufe desorbiert worden ist, wird in eine Adsorptionseinheit einer zweiten Stufe eingeleitet, die ein Adsorbensmaterial enthält, das zur wirksamen Adsorption von Wasserdämpfen ausgewählt ist. Dieses Adsorbens wird verwendet, um das verbleibende Wasser aus dem Alkohol/Wasser-Dampf abzustreifen und um einen hochreinen absoluten Alkohol als Produkt vorzusehen. Wiederum werden vorzugsweise Doppeladsorbereinheiten vorgesehen, die für einen kontinuierlichen Betrieb ausgerüstet sind, und das wassergesättigte Adsorbens wird durch Erhitzen regeneriert. Gegebenenfalls können jedoch drei oder mehr Adsorbensbetten in Rotation verwendet werden, je nach Bedarf, der durch die relativen Adsorptions/Desorptions-Geschwindigkeiten für die Betten bestimmt wird. Geeignete Adsorbensmaterialien für den Adsorptionsschritt der zweiten Stufe haben Porengrößen, die derart ausgewählt sind, daß sie Wasserdampf wirksam adsorbieren, wie z. B. aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel und Molekularsiebe, wobei Molekularsiebe bevorzugt sind.

Es wird bemerkt, daß, obwohl zwei Adsorptionsstufen bei diesem Verfahren zur Dehydrierung organischer Flüssigkeiten, z. B. Alkohole, gewöhnlich ausreichen und bevorzugt werden, eine dritte Adsorptionsstufe eingesetzt werden kann zur weiteren Entfernung von Wasserdampf, um ein organisches Produkt von höherer Reinheit zu erhalten. Die erste Stufe sieht eine Adsorption bis zu etwa 60 Gew.-% Ethanol auf dem Adsorbens der ersten Stufe vor, das beim Erhitzen einen Dampf desorbiert, der bis zu etwa 80 Gew.-% Ethanol enthält. Auf diese Stufe folgt eine Adsorption des verbleibenden Wassers, das bis zu 20 Gew.-% ausmacht, in einem Adsorbens der zweiten Stufe, oder in beiden Fällen eine zweite und dritte Stufe.

Weil bei dem Verfahren jede Adsorptionsstufe vorzugsweise die kleinere Komponente aus der Beschickungslösung adsorbiert und weil hier nur zwei Verdampfungsstufen eingeschlossen sind (bei einem zweistufigen Verfahren), ist ein Minimum an Energie erforderlich und resultiert ein hochwirksames Abtrennungsverfahren. Dieses Verfahren ist viel effizienter als die wiederholten Verdampfungs/Kondensations-Stufen, die gewöhnlich bei einem Alkohol/Wasser-Destillations-Abtrennungs-Verfahren erforderlich sind. Als Ergebnis davon werden für Ethanol theoretisch nur etwa 2000 kJ an Energie pro Liter hergestelltem Ethanol gebraucht oder nur etwa 8,5% der Verbrennungswärme von Ethanol.

Bei den Desorptionsstufen kann das Erhitzen jedes Adsorbensbettes zur Verflüchtigung der adsorbierten Flüssigkeit auf irgendeine geeignete Weise durchgeführt werden. Das Adsorbensbett kann erhitzt werden entweder unter Verwendung von fühlbarer Wärme, wie z. B. solche von eingebetteten, eine heiße Flüssigkeit führenden Durchgangswegen, oder durch elektrische Heizelemente oder durch Leiten eines erhitzten Gases durch das Adsorbensbett, um das Bett zu erhitzen und die adsorbierte Flüssigkeit als einen Dampfstrom auszutreiben. Die Desorption durch den Einsatz von eingebetteten Fluiddurchgangswegen, die heißen Dampf führen, ist gewöhnlich bevorzugt, weil der desorbierte organische Dampf nicht mit anderen kontaminierenden Gasen gemischt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben; es zeigt

**Fig. 1** eine schematische Darstellung eines zweistufigen Zwei-Adsorbens-Verfahrens für eine Trennung von Alkohol/Wasser-Lösungen zur Erzeugung von entwässertem Alkohol als Produkt und unter Verwendung von fühlbarer Wärme zur Desorption und

**Fig. 2** ein schematisches Diagramm eines alternativen zweistufigen Adsorptionsverfahrens zur Alkohol/Wasser-Trennung und unter Verwendung eines erhitzten Gases zur Desorption.

Wie in der **Fig. 1** gezeigt, wird ein flüssiger, Ethanol enthaltender Beschickungsstrom wie z. B. aus einem Bierfermentationsverfahren (nicht gezeigt), der 5 bis 20 Gew.-% Ethanol enthält, bei 10 vorgesehen und eingespeist in den Adsorptionsbehälter 12, der ein Bett 13 aus einem teilchenförmigen Aktivkohle-adsorbens enthält. Die üblichen Betriebsbedingungen bei der Adsorptionsstufe sind innerhalb des Bereiches einer Temperatur von etwa 10 bis 60°C und eines Überdrucks von 0 bis 7 bar. Das Ethanol in der Beschickungslösung wird vorzugsweise auf den Kohlenstoffpartikeln adsorbiert, bis sie einen Gleichgewichtszustand bei den besonderen Temperatur- und Druckbedingungen erreichen, und wird im wesentlichen gesättigt mit 50 bis 60 Gew.-% Ethanol. Der verbleibende nicht-adsorbierte Teil der Beschickungslösung, die vorwiegend Wasser und einen kleinen Prozentsatz an Ethanol, z. B. 1—4 Gew.-%, enthält, wird als Strom 14 aus dem Behälter 12 abgezogen. Gegebenenfalls kann dieser Strom 14 bei 15 in den Beschickungsstrom 10 rezykliert werden, um irgendwelche Verluste an Ethanolprodukt aus dem Verfahren zu minimieren.

Die Adsorption des kleineren bzw. Ethanolteils aus der Beschickung wird fortgesetzt, bis die Kohlenstoffpartikel im wesentlichen mit Ethanol gesättigt sind, bei den herrschenden Bedingungen, wie z. B. gewöhnlich nach 1 bis 8 Stunden in Abhängigkeit von der Größe oder Länge des Adsorberbehälters 12 relativ zur Beschickungsgeschwindigkeit bei 10, dann wird der Beschickungsstromfluß bei 10 auf den wechselseitigen Adsorber 12a unter Verwendung einer geeigneten Ventilanordnung umgeschaltet. Derartige Ventilanordnungen sind gut bekannt und werden hier nicht im Detail beschrieben. Das in dem Adsorber 12 enthaltene Adsorbensbett 13, in dem gewöhnlich ein verminderter Druck herrscht, wird dann auf die erforderliche Desorptionstemperatur erhitzt durch eine geeignete Methode, vorzugsweise indirekt unter Verwendung interner Durchgangswege 16, die eine heiße Flüssigkeit, z. B. Dampf, führen, und das Adsorbensbett 13 wird desorbiert. Wegen dem im Vergleich zu Wasser geringeren Siedepunkt von Ethanol wird ein an Ethanol angereicherter Dampf aus dem Bett 13 ausgetrieben und durch die Leitung 18 abgezogen. Die Desorption des Bettes 13 wird fortgesetzt, bis die Ethanolkonzentration in dem Strom 18 auf etwa 55 Gew.-% Ethanol absinkt, wobei das Verbleibende Wasser ist; danach wird das Erhitzen und die Desorption gestoppt. Es ist gewöhnlich unerwünscht, die Desorption

fortzusetzen, um mehr als etwa 30 Gew.-% Wasser aus dem Bett 13 oder 13a von dem Aktivkohle-Adsorbens zu entfernen.

Der ethanolreiche Dampf bei 18, der 5 bis 30 Gew.-% Wasser enthält, wird gewöhnlich bei 19 komprimiert und geleitet zu der Adsorptionseinheit 20 der zweiten Stufe, die ein Bett 21 enthält aus teilchenförmigen Adsorbensmaterial, wie z. B. einem Molekularsieb, das zum wirksamen Abstreifen des verbliebenen Wassers von dem Dampfstrom ausgewählt ist. Das in dem Adsorber 20 eingesetzte Adsorbensmaterial ist so ausgewählt, daß es durchschnittliche Porengrößen hat, die Wassermoleküle zulassen und zurückgehalten werden, aber im wesentlichen Alkohole ausschließen. Geeignete Adsorbentien zur Verwendung in dem Adsorber 20 sind Zeolith-Molekularsiebe, geformte Aktivkohleteile (glasiger Kohlenstoff), aktiviertes Aluminiumoxid oder Kieselgel, wobei Molekularsiebe vom Typ Linde 3A bevorzugt sind. Die Betriebsbedingungen für die Adsorption der zweiten Stufe sind innerhalb des Bereichs einer Temperatur von 20 bis 80°C und eines Überdrucks von 0,7 bis 7,0 bar. Ein hochreiner wasserfreier Ethanol dampfproduktstrom wird bei 22 abgezogen und enthält gewöhnlich weniger als etwa 2 Gew.-% Wasser. Der Strom 22 wird bei 24 kondensiert unter Verwendung eines geeigneten Kühlmittels bei 25, um einen entwässerten Ethanolflüssigkeitsstrom bei 26 herzustellen.

Nachdem das Adsorbensbett 21 in dem Adsorber 20 im wesentlichen mit Wasser gesättigt worden ist, wird der Dampfstrom in der Leitung 18 umgeschaltet auf den wechselseitigen Adsorber 20a. Das Adsorbensbett 21 in dem Adsorber 20 wird dann erhitzt auf eine Desorptionstemperatur in einem Bereich von 80 bis 100°C, entweder indirekt mittels eingebetteter Dampfrohrschlangen 26 oder direkt durch Leiten eines erhitzten inerten Gases durch das Bett. Der adsorbierte Wasserdampf wird auf diese Weise desorbiert und aus dem Bett durch die Leitung 28 entfernt. Der regenerierte Adsorber 20 ist dann fertig zur Wiedereinführung eines Dampfstroms 18 aus der ersten Stufe, der Adsorptionsstufe 12 oder 12a.

Obwohl die Verwendung von Doppel-Adsorber-Behälter sowohl für die erste als auch für die zweite Stufe der Adsorption bei der kontinuierlichen Abtrennung von Alkoholen aus diese enthaltenden wäßrigen Lösungen, so könnten selbstverständlich auch drei oder mehrere Adsorbensbetten in zeitlicher Folge für jede Stufe eingesetzt werden, in Abhängigkeit von der erforderlichen relativen Adsorption und den Desorptionsgeschwindigkeiten, wobei jeweils ein Bett gewöhnlich immer desorbiert wird.

Obwohl die Fig. 1 einen Ethanol/Wasser-Beschickungsstrom zeigt, der vorzugsweise abwärts durch den Adsorber 12 der ersten Stufe fließt, wobei der desorbierte Ethanol dampf vorzugsweise aus dem obersten Teil der Adsorbers 12a ausgetrieben wird, kann die entgegengesetzte Flußrichtung verwendet werden, wie in der Ausführungsform gemäß Fig. 2 gezeigt. Ähnlich wird in Fig. 1 ein Ethanol angereicherter Dampfstrom 18 gezeigt, der vorzugsweise abwärts in Adsorber 20 der zweiten Stufe fließt, wobei der Wasserdampfstrom 28 aus dem obersten Teil des Adsorbers 20a ausgetrieben wird; jedoch kann auch die entgegengesetzte Flußrichtung verwendet werden, wie in Fig. 2 gezeigt.

Es können auch andere Adsorptions/Desorptions-Flußanordnungen verwendet werden, z. B. wie die Verwendung eines kontinuierlichen zirkulierenden Stroms von Adsorbensmaterial, um eine kontinuierliche Adsorption und Desorption der kleineren Komponenten aus den Beschickungsströmen vorzusehen.

Obwohl in der Fig. 1 eine indirekte, dampfbeheizte Desorptionsanordnung gezeigt ist, und eine derartige Verwendung von internen Heizrohrschlangen gewöhnlich bevorzugt ist, kann alternativ ein direkt gasbeheiztes Regenerationsschema eingesetzt werden, wie in der Ausführungsform gemäß Fig. 2 gezeigt. In der Fig. 2 wird ein Ethanol/Wasser-Beschickungsstrom 30, der 5 bis 15 Gew.-% Ethanol enthält, in den Adsorptionsbehälter 32 eingeführt, der ein Bett 33 mit einem teilchenförmigen Aktivkohle/Adsorbens enthält. Ähnlich wie in der Fig. 1 wird das Ethanol in der Beschickungslösung bevorzugt auf den Kohlenstoffteilchen adsorbiert, bis sie bei den besonderen Betriebsbedingungen mit etwa 50 bis 60 Gew.-% Ethanol im wesentlichen gesättigt sind. Der verbleibende nicht-adsorbierte Teil der Beschickungslösung, der hauptsächlich Wasser enthält, wird aus dem Behälter 32 als Strom 34 abgezogen. Ähnlich wie in der Fig. 1 wird der Strom 34, der einen kleinen Prozentsatz an Ethanol, z. B. 1–4 Gew.-% enthält, bei 35 zum Beschickungsstrom 30 rezykliert, um irgendwelche Verluste an Ethanolprodukt aus dem Verfahren zu minimieren.

Nachdem die Adsorption des Ethanols aus dem Beschickungsstrom 30 fortgesetzt wurde, bis das Adsorbens 33 bei den besonderen Betriebsbedingungen im wesentlichen mit Ethanol gesättigt ist, wird der Beschickungsstrom auf den wechselseitigen Adsorberbehälter 12a umgeschaltet unter Verwendung einer geeigneten Ventil-anordnung. Das Adsorberbett 33 wird dann bei vermindertem Druck erhitzt durch einen inerten Gasstrom 36, der bei dem Erhitzer 37 erhitzt und durch den Adsorbensbehälter 32a geleitet wird, um das Adsorbensbett 33a genügend zu erhitzen, um den Alkoholdampf davon zu desorbieren. Der an Ethanol angereicherte Dampf wird aus dem Bett ausgetrieben und durch die Leitung 38 abgezogen. Die Desorption wird fortgesetzt, bis die Ethanolkonzentration in 38 auf etwa 55 Gew.-% Ethanol absinkt, wobei das Verbleibende Wasser ist, und danach wird das Erhitzen und die Desorption beendet. Es ist gewöhnlich erwünscht, die Desorption fortzusetzen, bis wenigstens etwa 30 Gew.-% Wasser von dem Aktivkohle-Adsorbensbett 32a entfernt sind.

Der erhaltene, ethanolreiche Dampf bei 38, der 5 bis 30 Gew.-% Wasser enthält, wird gewöhnlich bei 39 auf 0,7 bis 3,4 bar Überdruck komprimiert und geleitet zur Adsorptionseinheit 40 der zweiten Stufe, die ein Bett 41 enthält mit einem teilchenförmigen Adsorbensmaterial, wie z. B. vorzugsweise Molekularsiebe, ausgewählt zum wirksamen Abstreifen des Dampfstroms von seinem verbleibenden Wasser. Ein hochreines, wasserfreies Ethanol dampfprodukt des gewöhnlich weniger als etwa 1 Gew.-% Wasser enthält, wird bei 42 abgezogen und zum Kondensator 44 geleitet, wo der Alkoholdampf durch das Kühlmittel 45 kondensiert wird unter Erhalt eines wasserfreien Ethanolflüssigkeitsprodukts bei 46.

Nachdem das Adsorbensbett in 40 im wesentlichen mit Wasser gesättigt worden ist, wird der Fluß in der Leitung 38 auf den wechselseitigen Adsorber 40a umgeschaltet. Der Adsorber 40 und das Bett 41 werden dann auf eine geeignete Desorptionstemperatur erhitzt, wie z. B. 80 bis 100°C, durch Leiten eines erhitzten inerten Gases 48, wie z. B. in dem Erhitzer 49 erhitzter Stickstoff, durch das Bett, um es zu desorbieren. Das adsorbierte

Wasser wird durch die Leitung 52 hindurch abgezogen. Der regenerierte Adsorber 40 ist dann bereit zur Wiedereinführung des Ethanol/Wasser-Stroms 38 aus dem Adsorptionsbehälter 32 oder 32a der ersten Stufe.

Die Erfindung wird durch ein Beispiel weiter erläutert.

#### Stufe 1

Eine Ethanol/Wasser-Lösung mit einem Ethanolgehalt von 15 Gew.-% wurde durch einen Behälter, der 400 cm<sup>3</sup> Aktivkohle-Adsorbens enthielt, bei einer Temperatur von etwa 20°C und atmosphärischem Druck geleitet. Die eingesetzte Aktivkohle war Nuchar HW-40, geliefert von Westvaco Corp. Ein Strom, der einen verminderten Prozentsatz von Ethanol enthielt, wurde aus dem Adsorberbett abgezogen. Nach etwa 30minütigem Betrieb einer solchen Adsorption nahm die Adsorption des Ethanols auf dem Kohlenstoff ab, so daß der ausströmende Strom fast denselben Prozentsatz Ethanol wie der Beschickungsstrom enthielt, was die wesentliche Sättigung des Adsorbens mit Ethanol anzeigte.

Nachfolgend auf die Adsorption des Ethanols auf dem Kohlenmaterial wurde der Fluß gestoppt, und die Aktivkohle wurde auf etwa 80°C erhitzt, und Dampf, der etwa 80 Gew.-% Ethanol enthielt, wurde davon desorbiert. Typische Ergebnisse dieser Adsorptions/Desorptionszyklen der ersten Stufe sind in der Tabelle 1 aufgeführt, basierend auf 500 g Beschickungsflüssigkeitslösung und unter Verwendung von zeitlich ermittelten Ergebnissen.

Tabelle 1

Ergebnisse der adsorptiven Abtrennung in der 1. Stufe

	Alkohol g	Gew.-%	Wasser g	Gew.-%	Gesamt- Gew.(g)
Beschickungs- flüssigkeit	75	15	425	85	500
ausströmende Flüssigkeit	7	2	350	98	357
auf der Aktivkohle zurückgehaltenes Material	72	50	71	50	143
Zusammensetzung des desorbierten Dampfs	68	80	17	20	85
nach der Desorption auf der Aktivkohle zurückgehaltenes Material	3	4	54	94	57

#### Stufe 2

Eine weitere Entwässerung des erhaltenen Ethanol/Wasser-Gemisches aus Beispiel 1 wird erreicht durch ein zweites Adsorbensbett, das Molekularsiebe enthält, wobei ähnlich wie in Stufe 1 verfahren wurde. Ein Dampfge-  
misch aus dem Adsorptionsschritt der ersten Stufe, das 20 Gew.-% Wasser und 80 Gew.-% Ethanol enthielt,  
wird durch einen Behälter geleitet, der 400 cm<sup>3</sup> Molekularsieb-Pellets vom Typ Linde 3A (geliefert von der  
Union Carbide Corp.) enthält. Das Adsorbensbett wird bei einer Temperatur von oberhalb 80°C gehalten und  
bei Atmosphärendruck betrieben. Von diesem Dampf wird, während er vom Boden des Betts zum obersten Teil  
aufsteigt, graduell Wasser abstreift. Der aus dem obersten Teil des Bettes ausströmende Dampf ist im wesentli-  
chen wasserfreies Ethanol, das durch einen Kondensator geleitet und als flüssiges Produkt gesammelt wird. Nach  
einer ausreichenden Betriebsdauer wird das Molekularsieb-Adsorbens im wesentlichen mit Wasser gesättigt,  
und der ausströmende Dampf zeigt einen steigenden Wassergehalt. Der Fluß wird dann gestoppt, und das  
Molekularsieb-Absorbens, das jetzt 20 Gew.-% Wasser enthält, wird auf etwa 125°C erhitzt, durch ein erhitztes  
Spülgas zur Desorption von Wasser von dem Adsorbens. Typische Ergebnisse der Adsorptions/Desorptions-Zy-  
klen der zweiten Stufe sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

## Ergebnisse der adsorptiven Abtrennung in der 2. Stufe

	Alkohol g	Gew.-%	Wasser g	Gew.-%	Gesamt- Gew. (g)
Beschickungsdampf	68	80	17	20	85
ausströmendes Dampfprodukt	66	99	1	1	67
auf dem Molekularsieb	2	10	16	90	18
zurückgehaltenes Material					

Alkohol in der Beschickung für die 1. Stufe =  $0,15 \times 500 = 75$  g

Gewonnener Alkohol aus der 2. Adsorptionsstufe =  $0,99 \times 67 = 66$  g

Basierend auf den Ergebnissen der Tabellen 1 und 2 wird offensichtlich, daß 66/77 oder etwa 88 Gew.-% des Alkoholgehalts des Beschickungsstroms bei Anwendung dieses Adsorptionsverfahrens wiedergewonnen wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung einer organischen Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches, das einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser hat, von einer wäßrigen Lösung, die diese organische Flüssigkeit in einer Konzentration von weniger als 50% enthält, wobei die organische Flüssigkeit oder das Flüssigkeitsgemisch an einem Adsorptionsmittel adsorbiert und durch Erhitzen desorbiert wird, **gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:**

a) Leiten einer Beschickungsstromlösung in einer ersten Stufe durch ein Bett von Adsorptionsmaterial mit einer höheren Affinität für die organische Flüssigkeit als für Wasser und Adsorbieren der organischen Flüssigkeit auf dem Adsorbens,

b) Beenden der Adsorption in dem Adsorptionsbett der ersten Stufe, dann Erhitzen dieses Bettes auf eine ausreichende Temperatur, um vor allem das flüchtigere organische Material in Dampfform von dem Adsorbens zu desorbieren, und Abziehen eines Dampfstroms mit einer im Vergleich zu dem Beschickungsstrom erhöhten Konzentration an organischem Material,

c) Leiten des erhaltenen desorbierten Dampfs, der wenigstens 55 Gew.-% organisches Material enthält, in einer zweiten Stufe durch ein Bett von Adsorptionsmaterial zur Adsorption im wesentlichen von verbliebenem Wasserdampf und

d) Abziehen eines Dampfproduktstroms, der wenigstens 90 Gew.-% organisches Material enthält, vom Adsorptionsbett der zweiten Stufe, und

e) Beenden der Adsorption im Adsorptionsbett der zweiten Stufe, Erhitzen dieses Bettes auf eine zur Desorption des adsorbierten Wasserdampfes ausreichende Temperatur und Abziehen des desorbierten Wasserdampfes.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Flüssigkeitsstrom, der wenigstens 60 Gew.-% Wasser und etwa organische Flüssigkeit enthält, von der Stufe a) abgezogen und zu dem Beschickungsstrom rezykliert wird, um die Gewinnung des organischen Materials zu erhöhen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen in jeder Stufe indirekt erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen in jeder Stufe direkt erfolgt durch Leiten eines erhitzten inerten Gases durch die Adsorptionsbetten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede Stufe der Adsorption zwei Adsorptionsbetten aufweist, in welchen abwechselnd adsorbiert und die adsorbierte Flüssigkeit desorbiert wird, wobei das Erhitzen indirekt erfolgt durch Leiten einer heißen Flüssigkeit durch innerhalb der Adsorbensbetten eingebettete Durchgangswege.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschickungsstrom zum Bett der ersten Stufe eine Alkohol/Wasser-Lösung mit einem Gehalt von weniger als 50 Gew.-% Alkohol ist und daß das Produkt aus dem Bett der zweiten Stufe ein entwässerter Alkoholdampf ist, der weniger als 2 Gew.-% Wasser enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens der ersten Stufe teilchenförmige Aktivkohle ist und daß Temperatur und Druck bei Schritt (a) im Bereich von 10 bis 60°C bzw. von 0 bis 7 bar liegen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens der zweiten Stufe ein Molekularsieb ist und daß Temperatur und Druck bei Schritt (b) 20 bis 80°C bzw. 0,7 bis 7 bar betragen.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschickungsstrom in Schritt (a) 5 bis 30 Gew.-% Ethanol enthält und daß der bei Schritt (d) abgezogene Produktstrom wenigstens 98 Gew.-% Ethanol enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Adsorptionsbett der zweiten Stufe austretende organische Dampfprodukt unter Bildung eines entwässerten organischen Flüssigkeitsprodukts kondensiert wird.

11. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Abtrennung von Alkoholen von einer Alkohol/Wasser-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man

in Schritt (a) eine Beschickungsstromlösung mit einem Alkoholgehalt von 5 bis 30 Gew.-% und teilchenförmige Aktivkohle als Adsorptionsmaterial verwendet und wenigstens 50 Gew.-% Alkohol auf der Aktivkohle adsorbiert,

in Schritt (b) das Adsorptionsbett zum Desorbieren des Alkohols in Dampfform auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 100° C erhitzt,

in Schritt (c) den erhaltenen, wenigstens 55 Gew.-% Alkohol enthaltenden Dampf durch ein Bett eines Zeolith-Adsorptionsmaterials leitet, und

in Schritt (d) einen Produktdampfstrom mit einem Gehalt an reinem Alkohol von wenigstens 95 Gew.-% abzieht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FIG. 1

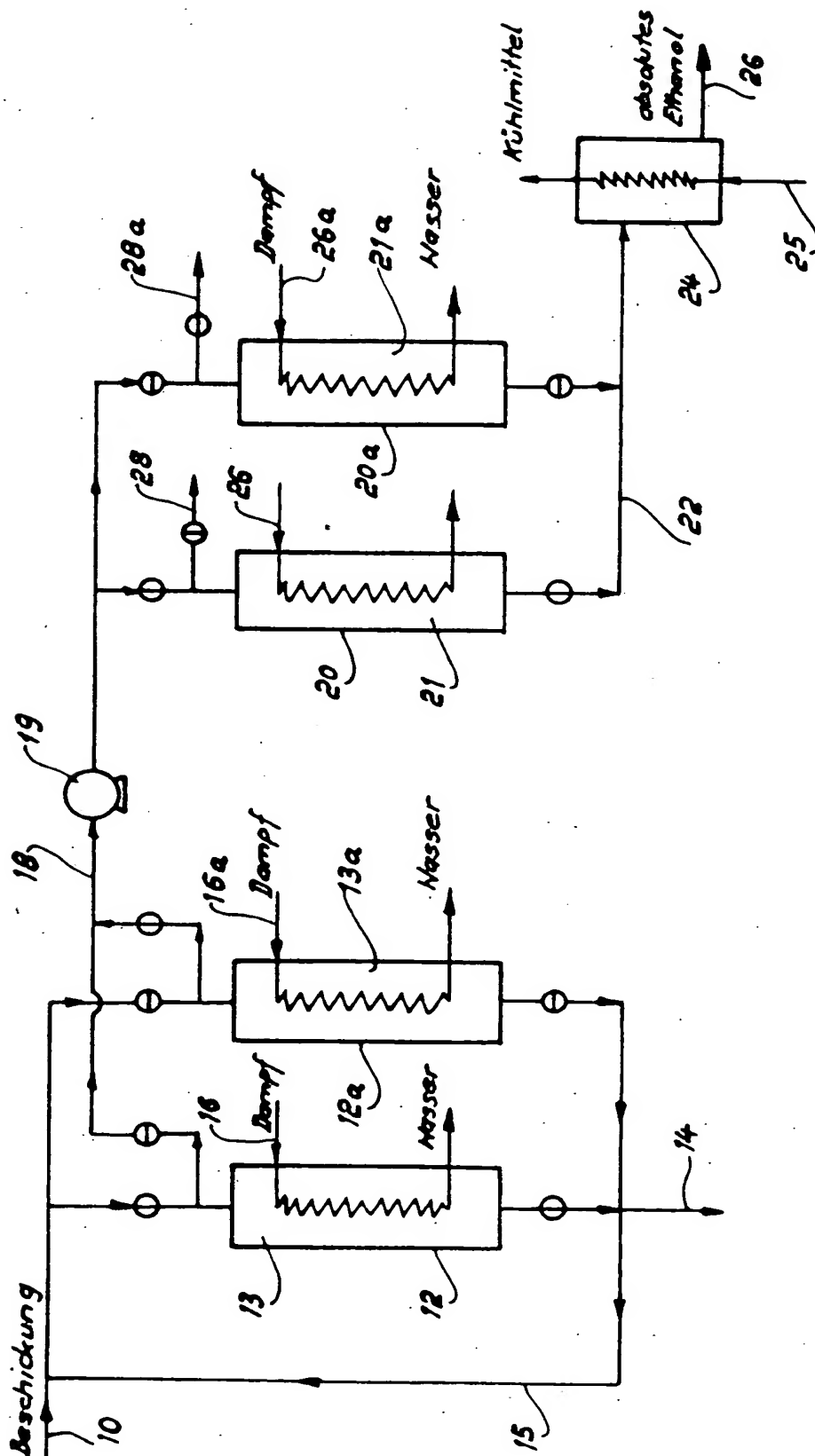
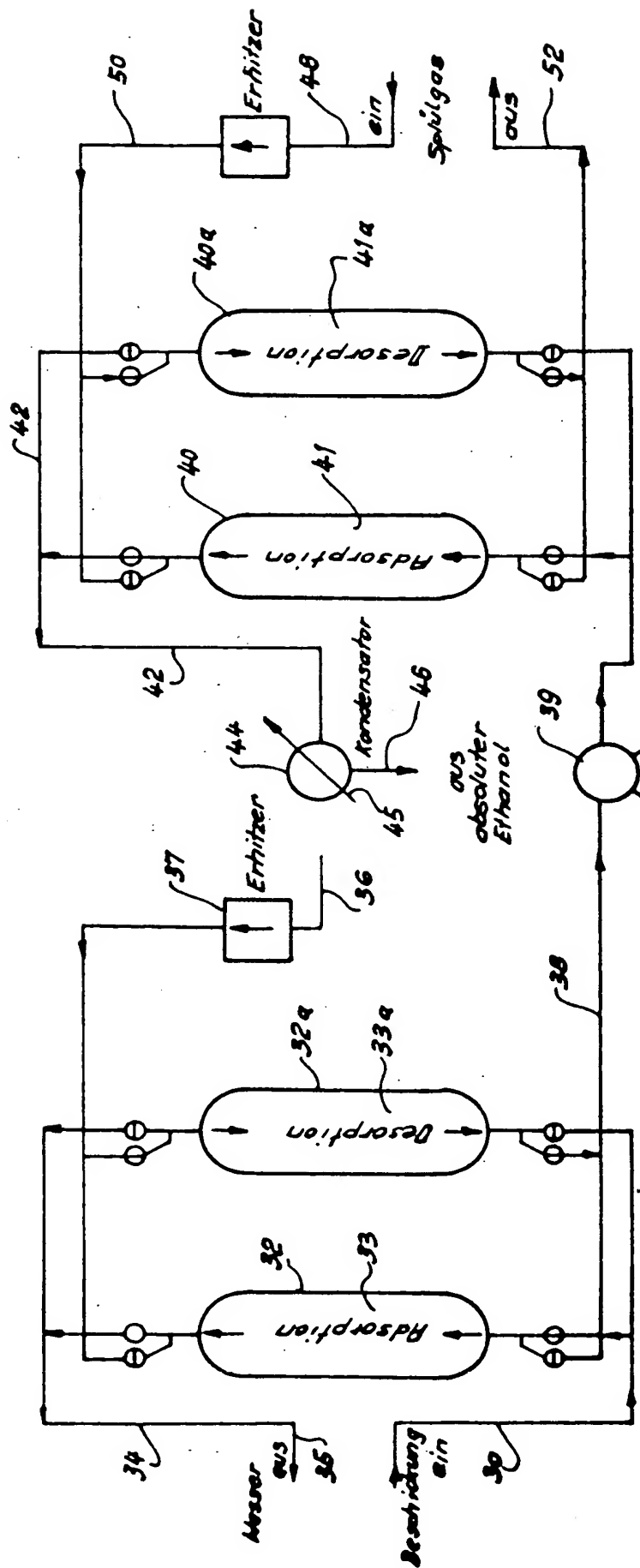


Fig. 2



2. Verfahrensstufe:  
Adsorption/Desorption an  
einem Molekularsieb

1. Verfahrensstufe:  
Adsorption/Desorption  
an Aktivkohle

Schema des zweistufigen Verfahrens  
zur Abtrennung von Ethanol/Messer  
an 2 Adsorbentien

# Multi-stage, adsorption process for separating organic liquids from water

Patent number: DE3145812  
 Publication date: 1982-10-07  
 Inventor: CHAO JAMES C (US); JENO CHENG-YIH (US)  
 Applicant: HYDROCARBON RESEARCH INC (US)  
 Classification:  
 - international: C07C31/08; C07C29/76  
 - european: B01D15/00; C07C29/94  
 Application number: DE19813145812 19811119  
 Priority number(s): US19810246534 19810323

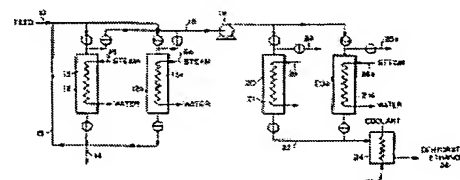
Also published as:

US4359592 (A1)  
 GB2096125 (A)  
 SE452952 (B)

Report a data error here

Abstract not available for DE3145812  
 Abstract of corresponding document: US4359592

Organic liquid-water solutions, such as 5-30 W % alcohol in water, are separated efficiently in a two-stage adsorption process using a bed of selected adsorbent material in each stage to produce a concentrated organic product. Each adsorbent is selected to effectively adsorb the minor component from the feed solution and thus provide a dehydrated alcohol product. In the first-stage adsorber bed, activated carbon is used to selectively adsorb the alcohol, after which the desorbed alcohol vapor is passed to a second-stage adsorber bed of molecular sieve adsorbent for virtually complete removal of the remaining water. The process provides a dehydrated alcohol liquid product preferably containing less than about 2 W % water, and requires low energy usage.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)